

AP3 Rec'd PCT/PTO 21 JUN 2006

ДИОКСИД МАРГАНЦА ДЛЯ КАТОДА ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Изобретение относится к химическим источникам тока, в частности, к химическим источникам тока с литиевым анодом и неводным электролитом, в которых в качестве активного катодного вещества используется диоксид марганца.

- 5 Диоксид марганца в литиевых источниках тока выбран в качестве активного катодного материала как сравнительно недорогой и экологически чистый материал.

Диоксид марганца при подборе определенных условий синтеза и обработки обладает высокой стабильностью электрохимических характеристик.

- 10 Исследования диоксида марганца различного генезиса показывают, что источники тока с катодом на его основе имеют высокие характеристики, как в первичных, так и перезаряжаемых изделиях.

- 15 Известен диоксида марганца для литиевых источников тока с первичной разрядной емкостью 140мАч/г (в расчете на катодное вещества), которая падает до 90.0 мА·ч/г на 300 цикле /"A 3 volt lithium manganese oxide cathode for rechargeable lithium batteries/Huang Haitao, Bruce Peter G. // J. Electrochem. Soc.-1994/-141. #7.-CL76-L77/.

- 20 Известен также диоксид марганца с первичной емкостью 150мАч/г со снижением при циклировании до 90.0 мАч/г /«Исследование литированных оксидов марганца, как материалов для перезаряжаемого катода литиевых ХИТ», Глоба Н.И., Шембель Е.М.,Стрижко А.С. Тез.докл.3 Совещ.по литиевым источникам тока, Екатиринбург,4-7 октября, 1994.- С.6).

Недостатком указанных материалов является низкая первичная разрядная емкость и нестабильность характеристик источника тока при циклировании.

- 25 Известен электрохимический метод синтеза диоксида марганца из водных электролитов на аноде. Полученный электрохимическим методом синтеза диоксид марганца используется в качестве катодного материала в химических источниках тока с солевым или щелочным электролитами и анодом на основе цинка. Электрохимически синтезированный диоксид марганца используется в качестве катода также в источниках тока с неводным электролитом и литиевым
- 30

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ (ПРАВИЛО 26)

анодом. Недостатком электрохимически синтезированного диоксида марганца является его низкая насыпная плотность. В результате этого катоды на основе электрохимически синтезированного диоксида марганца имеют низкие удельные разрядные объемные характеристики, выражаемые в мАч/см³. Как следствие, химические источники тока, в которых используются катоды на основе электрохимически синтезированного диоксида марганца, также имеют низкие объемные разрядные характеристики.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является химический диоксид марганца, полученный окислением нитрата марганца хлоратом натрия в среде 30-32%-ной азотной кислоты при температуре 85-90*С с последующим отделением, промывкой и сушкой осадка продукта при 105-110*С. (а.с. СССР № 1347353 от 10.09.85; МКИ С01G 45/02.)

Недостатком продукта, полученного по указанному способу, является:

- неработоспособность в литиевых источниках тока из-за наличия кристаллизационной влаги до 5%, которая не удаляется при данных условиях
- низкое содержание активного вещества (90-92) %
- низкая насыпная плотность продукта, не более 2.3-2.4 кг/дм³
- низкая электропроводность продукта, равная не более 3.0См/м определена токовихревым методом.

Задачей изобретения является улучшения качественных характеристик диоксида марганца, обеспечивающих высокие стабильные электрохимические характеристики источника тока с катодом на его основе.

Поставленная задача решается тем, что в предлагаемом диоксиде марганца для катода литиевых источников тока, полученном путем окисления нитрата марганца хлоратом натрия в среде азотной кислоты при нагревании с последующим отделением от реакционной смеси и термообработкой, согласно изобретению, концентрацию азотной кислоты при синтезе изменяют от 38-44% в начале до 23-26% в конце процесса, насыпная плотность составляет 2.5-2.9 кг/дм³ с интегральным распределением частиц по размерам в пределах от 1-3 до 60-70 мкм. Соотношение насыпной плотности в (кг/дм³) к удельной поверхности (м²/г) диоксида марганца находится в пределах 0.08 – 0.40 . Массовая доля MnO₂ равняется 94.0-96.0%, с одновременным образованием рентгенофазовой смеси γ и

ЗАМЕНЯЮЩИЙ ЛИСТ (ПРАВИЛО 26)

β фаз. Эффективная электропроводность порошка, измеренная с использованием метода токовихревого контроля при 120кГц не менее 3.4См/м.

65 Кроме того, термообработку продукта ведут на воздухе при температуре 240-320°C. Плотность катодной массы на основе диоксида марганца составляет 2,7 – 2,9 г/ см³. При первичном разряде катода в неводном электролите разрядная емкость составляет 270 мА·ч/г в расчете на диоксид марганца, а при циклировании – до 170 мА·ч/г.

70 Заявленные конечные характеристики обусловлены следующим:

1. При насыпной плотности диоксида марганца меньшей 2,5 кг/дм³ и соотношении насыпной плотности к удельной поверхности менее чем 0.08 проявляются следующие отрицательные эффекты:

- катодная масса имеет плотность менее чем 2.0кг/дм³,

75 - макроструктура электрода формируется таким образом, что понижается первичная разрядная емкость. При такой макроструктуре электрода не возможна также восстановительная работа источника тока, потому, что не достигается эффективный заряд катода. Это приводит к резкому снижению разрядной емкости источника тока при циклировании.

80 2. При насыпном весе диоксида марганца, большем чем 2.9 кг/дм³ и соотношении насыпного веса к удельной поверхности большем 0,4, проявляются следующие отрицательные эффекты:

- катодная масса плохо гранулируется, что не позволяет изготовить качественный катод и источник тока на его основе с использованием известных методов.

85

3. При массовой доле диоксида марганца менее 94% и электропроводности менее 3.4См/м проявляются следующие негативные эффекты за счет недостаточного удаления кристаллизационной влаги из продукта и преимущественного преобладания в продукте γ-MnO₂ модификации:

90

- снижается первичная разрядная емкость катода;
- происходит резкое снижение циклируемости катода;
- происходит снижение величины разрядного напряжения.

95 4. При массовой доле диоксида марганца более 96% проявляются следующие негативные эффекты за счет перехода продукта в пассивную β - MnO_2 модификацию:

- снижается первичная разрядная емкость катода
- происходит резкое падение циклируемости

100 Предложенный в данном изобретении метод синтеза диоксида марганца при изменении концентрации азотной кислоты от 38-44% в начале процесса синтеза до 23-26% - в конце процесса синтеза и последующим режимом термообработки позволяет получить продукт – порошок диоксида марганца с интегральным набором частиц от 1-3 до 60-70 мкм, соотношением насыпной плотности в ($кг/дм^3$) к удельной поверхности ($м^2/г$) диоксида марганца в пределах 0.08-0.40, концентрацией диоксида марганца 94-96%, с эффективной электропроводностью порошка диоксида марганца, измеряемой методом токовихрового контроля при частоте 120 мГц не менее 3,4 См/м, что обеспечивает высокие разрядные

105 характеристики источника тока с катодом на его основе

Пример 1.

110 В титановый реактор объемом до перетока $1 дм^3$ с механической мешалкой заливают 0.4-0.8 $дм^3$ азотной кислоты концентрацией 38 - 44% и дозируют растворы нитрата марганца при температуре 80-100°C. Реакционную смесь, содержащую твердый диоксид марганца, через переток отводят в отдельную емкость и фильтруют. Процесс ведут до достижения концентрации азотной кислоты в реакционной смеси равной 23-26%. Отфильтрованный продукт

115 промывают и нейтрализуют от остатков азотной кислоты, сушат при 105-140°C. При этом насыпная плотность получаемого порошка составляет 2.5-2.9 $кг/дм^3$ при интегральном распределении частиц по размеру от 1-3 до 60-70 мкм.

Пример 2.

120 Полученный в примере 1 диоксид марганца подвергают дальнейшей термообработке при 240-320°C до содержания диоксида марганца 94-96%. При этом эффективная электропроводность порошка, измеренная методом токовихрового контроля при частоте 120 мГц (МПК⁷ G01N 27/02, 27/06, 27/22 № 54354А опубл. 17.02.03. Бюл. № 2) составляет не менее 3.4 См/м

Пример 3.

125 Полученный диоксид марганца смешивают с электропроводной добавкой в виде смеси сажи и графита с добавлением связующего фторпластовой суспензии или поливинилденфторид (ПВДФ). Полученную катодную массу наносят на токоподвод в виде сетки или фольги из нержавеющей стали, алюминия или титана. Плотность катодной массы после изготовления катода составляет 2,7-2,9 г/см³.

130

Изготовленный катод может быть использован в первичных и вторичных литиевых источниках тока. Это иллюстрируется примерами ниже.

Пример 4.

135 Изготовленный в соответствии с примером 3 катод после сушки помещают в неводный электролит, в котором проводят испытания катода — измеряют разрядную емкость и разрядное напряжение. Измерения проводят в трехэлектродной ячейке, в которой рабочим является исследуемый электрод на основе диоксида марганца, а вспомогательным и сравнения — литиевые электроды. При разряде катода разрядная емкость на первом цикле составляет 270 мА.ч/г катода, при разряде на втором и последующих 80 циклах разрядная емкость составляет от 170 до 145 мА.ч/г

140

Приведенные примеры иллюстрируются также результатами, представленными в таблицах 1, 2.

Таблица 1.

№	Насыпная плотность MnO_2	Отношение насыпной плотности к удельной поверхности	Массовая доля MnO_2 (%)	Электропроводность (См/м)	Концентрация HNO_3 при синтезе		Разрядная емкость катода mAh/g (в расчете на MnO_2)				Примечание
					начальная	конечная	1-ый цикл	2-ой цикл	10-ый цикл	100-ый цикл	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	2.5	0.32	95	3.5	44	23	260	170	160	145	Заявляемые свойства диоксида марганца
2	2.7	0.12	95	3.5	42	25	270	190	170	155	То же
3	2.9	0.26	95	3.5	41	25	255	160	150	145	То же
4	2.4	0.21	95	3.5	42	24	220	110	90	75	Низкая разрядная емкость; насыпная плотность продукта ниже заявляемого предела
5	3.0	0.09	95	3.5	43	25	210	110	90	70	Низкая разрядная емкость; насыпная плотность продукта выше заявляемого предела
6	2.7	0.07	95	3.5	43	25	225	120	100	90	Низкая разрядная емкость; соотношение насыпной плотности к удельной поверхности ниже заявляемого предела
7	2.7	.5	95	3.5	40	24	215	105	90	70	Низкая разрядная емкость; соотношение насыпной плотности к удельной поверхности выше заявляемого предела

Продолжение Таблицы 1.

8	2.7	0.4	95	3.5	40	24	260	160	160	145	Заявляемые свойства диоксида марганца
9	2.7	0.31	96	3.5	42	25	250	155	155	145	То же
10	2.8	0.36	97	3.5	41	25	210	110	95	75	Низкая разрядная емкость; высокая массовая доля MnO_2 в продукте
11	2.9	0.38	94	3.5	42	24	250	160	155	140	Заявляемые свойства диоксида марганца
12	2.8	0.16	93	3.5	41	24	205	105	80	65	Низкая разрядная емкость; низкая массовая доля MnO_2 в продукте
13	2.8	0.22	95	3.5	40	24	240	160	145	140	Заявляемые свойства диоксида марганца
14	2.7	0.23	95	3.3	44	24	210	110	95	75	Низкая разрядная емкость; электропроводность ниже заявляемого предела
15	2.9	0.38	95	3.5	45	27	220	125	100	95	Низкая разрядная емкость; Концентрация HNO_3 в начале и конце синтеза выше заявляемого предела
16	2.5	0.09	95	3.5	37	22	210	110	95	75	Низкая разрядная емкость; Концентрация HNO_3 в начале и конце синтеза ниже заявляемого предела

Как следует из приведенных примеров, диоксид марганца с указанными характеристиками позволяет получить технический результат, заключающийся в достижении высоких разрядных характеристик первичного и перезаряжаемого литиевого химического источника тока с неводным электролитом.

Таблица 2

Температура тормообработки	Рентгенофазный состав	Содержание диоксида марганца (%)	Удельная емкость 1 цикла, мАч/г	Удельная емкость при циклировании, мАч/г
200	γ -MnO ₂	94	240	150
250	γ , β -MnO ₂	95	270	180
300	γ , β -MnO ₂	95	270	180
350	β -MnO ₂	94	230	120

Формула изобретения

1. Диоксид марганца для катода литиевых источников тока, полученный путем окисления нитрата марганца хлоратом натрия в среде азотной кислоты при нагревании с последующим отделением от реакционной смеси и термообработкой, отличающийся тем, что концентрацию азотной кислоты в процессе синтеза изменяют от 38-44% в начале до 23-26% в конце процесса, причем насыпная плотность диоксида марганца составляет 2.5-2.9 кг/дм³ с интегральным распределением частиц по размерам в пределах от 1-3 до 60-70 мкм, а его эффективная электропроводность не менее 3.4 См/м.
2. Диоксид марганца по п.1, отличающийся тем, что соотношение насыпной плотности в (кг/дм³) к удельной поверхности (м²/г) диоксида марганца находится в пределах 0.08 – 0.40 .
3. Диоксид марганца по п.1. отличающийся тем, что его термообработку проводят на воздухе при температуре 240-320*С до получения диоксида марганца с концентрацией 94-96% с одновременным образованием рентгенофазовой смеси γ и β фаз
4. Диоксид марганца по п.1. отличающийся тем, что плотность катодной массы на его основе составляет 2,7-2,9 г/см³
5. Диоксид марганца по п.1. отличающийся тем, что при первичном разряде катода на его основе в неводном электролите разрядная емкость составляет до 270 мА.ч/г в расчете на диоксид марганца.
6. Диоксид марганца по п.1. отличающийся тем, что при циклировании катода на его основе в неводном электролите разрядная емкость составляет до 170 мА.ч/г в расчете на диоксид марганца.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/UA 2004/000057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/08, 4/50, C01G 45/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/08, 4/50, 10/40, C01G 45/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SU 783236 A (INSTITUT NEORGANICHSKOI KHIMII I ELEKTROKHIMII AN GRUZINSKOI SSR) 30.11.1980	1-6
A	RU 2149832 C1 (INSTITUT KHIMII I KHIMIKO-METALLURGICHESKIKH PROTSESSOV SO RAN) 27.05.2000	1-6
A	SU 1247347 A1 (LENINGRADSKY GOSUDARSTVENNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY I PROEKTNY INSTITUT OSNOVNOI KHIMICHESKOI PROMYSHLENNOSTI) 30.07.1986	1-6
A	US 4328288 A (DURACELL INTERNATIONAL INC.) 04. 05. 1982	1-6
A	US 3959021 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 25. 05. 1976	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

(10. 11. 2004)

Date of mailing of the international search report

(02. 12. 2004)

Name and mailing address of the ISA/

RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/UA 2004/000057

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		
H01M 4/08, 4/50, C01G 45/02		
Согласно международной патентной классификации (МПК-7)		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:		
Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:		
H01M 4/08, 4/50, 10/40, C01G 45/02		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	SU 783236 A (ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ АН ГРУЗИНСКОЙ ССР) 30. 11. 1980	1-6
A	RU 2149832 C1 (ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ СО РАН) 27. 05. 2000	1-6
A	SU 1247347 A1 (ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ ОСНОВНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ) 30. 07. 1986	1-6
A	US 4328288 A (DURACELL INTERNATIONAL INC.) 04. 05. 1982	1-6
A	US 3959021 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 25. 05. 1976	1-6
<input type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов: А документ, определяющий общий уровень техники Е более ранний документ или патент, но опубликованный на дату международной подачи или после нее (I) документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д. Р документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д. Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения Х документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории & документ, являющийся патентом-аналогом		
Дата действительного завершения международного поиска: 10 ноября 2004 (10. 11. 2004)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 02 декабря 2004 (02. 12. 2004)
Наименование и адрес Международного поискового органа Федеральный институт промышленной собственности РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо: Н. Рыгалина Телефон № 240-25-91

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(январь 2004)